

2/9/1  
DIALOG(R)File 351:DERWENT WPI  
(c)1999 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010239842

WPI Acc No: 95-141097/199519

XRAM Acc No: C95-065104

Prodn. of polyacrylic polymer micro-dispersions, for nail varnishes - by  
polymerisation in organic solvent in presence of block copolymer of  
methyl polymethacrylate and t-butyl polyacrylate

Patent Assignee: LVMH RECH (LVMH-N)

Inventor: KUENTZ A; MEYBECK A; RIESS H; TRANCHANT J

Number of Countries: 019 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
FR 2710646	A1	19950407	FR 9311705	A	19931001	C08F-020/18	199519 B
WO 9509874	A1	19950413	WO 94FR1145	A	19940930	C08F-002/08	199520
EP 721472	A1	19960717	EP 94928936	A	19940930	C08F-002/08	199633
			WO 94FR1145	A	19940930		
JP 9503241	W	19970331	WO 94FR1145	A	19940930	C08F-002/08	199723
			JP 95509412	A	19940930		
EP 721472	B1	19970611	EP 94928936	A	19940930	C08F-002/08	199728
			WO 94FR1145	A	19940930		
DE 69403811	E	19970717	DE 603811	A	19940930	C08F-002/08	199734
			EP 94928936	A	19940930		
			WO 94FR1145	A	19940930		
US 5711940	A	19980127	WO 94FR1145	A	19940930	A61K-009/10	199811
			US 96619751	A	19960612		

Priority Applications (No Type Date): FR 9311705 A 19931001

Cited Patents: 01Jnl.Ref; DE 1201064

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
--------	------	-----	----	--------------	-------------	--------

FR 2710646	A1		18			
------------	----	--	----	--	--	--

WO 9509874	A1	F	21			
------------	----	---	----	--	--	--

Designated States (National): JP US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL  
PT SE

EP 721472	A1	F		Based on	WO 9509874	
-----------	----	---	--	----------	------------	--

Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI NL

JP 9503241	W		20	Based on	WO 9509874	
------------	---	--	----	----------	------------	--

EP 721472	B1	F	10	Based on	WO 9509874	
-----------	----	---	----	----------	------------	--

Designated States (Regional): BE CH DE ES FR GB IT LI NL

DE 69403811	E			Based on	EP 721472	
-------------	---	--	--	----------	-----------	--

Based on

WO 9509874

US 5711940 A 6 Based on  
Abstract (Basic): FR 2710646 A

WO 9509874

Prod'n. of acrylic polymer micro-dispersions comprises radical polymerisation of acrylic monomer(s) in an organic solvent in the presence of a block copolymer (I) of methyl methacrylate (MMA) and t-butyl acrylate (TBA). Also claimed are: (1) micro-dispersions obtainable by the above process; (2) microgels obtained from the micro-dispersions of (1) by drying or concentrating the dispersion and adding a solvent for polymethyl methacrylate; and (3) cosmetic compsns. contg. micro-dispersions or microgels as above.

USE - The compsns. are esp. useful as nail varnishes.

ADVANTAGE - Dispersions with a particle size below 120 nm and a low degree of polydispersity can be produced and can be conc. or dried and redispersed without any change in characteristics.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 721472 B

A method of preparing a stable microdispersion of particles consisting of acrylic polymers in an organic solvent used as the reaction medium, in the presence of a stabilizer consisting of a block copolymer, characterized in that said acrylic polymer is obtained by the free-radical polymerization of at least one acrylic monomer in the presence of a block copolymer based on polymethyl methacrylate (PM-MA) and polytert-butyl acrylate (PtBuA).

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): US 5711940 A

Prod'n. of acrylic polymer micro-dispersions comprises radical polymerisation of acrylic monomer(s) in an organic solvent in the presence of a block copolymer (I) of methyl methacrylate (MMA) and t-butyl acrylate (TBA). Also claimed are: (1) micro-dispersions obtainable by the above process; (2) microgels obtained from the micro-dispersions of (1) by drying or concentrating the dispersion and adding a solvent for polymethyl methacrylate; and (3) cosmetic compsns. contg. micro-dispersions or microgels as above.

USE - The compsns. are esp. useful as nail varnishes.

ADVANTAGE - Dispersions with a particle size below 120 nm and a low degree of polydispersity can be produced and can be conc. or dried and redispersed without any change in characteristics.

Dwg.0/0

Title Terms: PRODUCE; POLYACRYLIC; POLYMER; MICRO; DISPERSE; NAIL; VARNISH;

POLYMERISE; ORGANIC; SOLVENT; PRESENCE; BLOCK; COPOLYMER; METHYL;

POLYMETHACRYLATE; BUTYL; POLYACRYLATE

Derwent Class: A14; A96; D21; G02

International Patent Class (Main): A61K-009/10; C08F-002/08; C08F-020/18

International Patent Class (Additional): A61K-007/00; A61K-007/043;  
C08F-120/12; C08F-287/00; C08J-003/11; C08L-033/06; C08L-053/00;  
C09D-133/06

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-F01; A04-F06B; A08-S05; A10-B04; A12-S;  
A12-V04C; D08-B02; G02-A05

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 017; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58 D63 F41  
G0384-R D11 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90; L9999 L2664 L2506; H0000;  
H0011-R; L9999 L2573 L2506; L9999 L2528 L2506; P0088

\*002\* 017; H0022 H0011; G0340-R G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D51 D53 D58  
D63 F41 G0384-R D11 D84 D85 D86 D87 D88 D89 D90; G0873-R G0817 D01  
D51 D54 D57 D63 D11 D10 D12 D58 D92; L9999 L2664 L2506; H0022 H0011  
; L9999 L2528 L2506; P0088

\*003\* 017; ND01; ND03; ND10; N9999 N6780-R N6655; N9999 N6860 N6655;  
Q9999 Q9165-R; Q9999 Q9176 Q9165; K9610 K9483; B9999 B5209 B5185  
B4740; B9999 B5118 B5107 B4977 B4740

\*004\* 017; F48; R00426 D01 D11 D10 D50 D88 F12 F13; R00676 D01 D19 D18  
D31 D50 D64 D69 D87 F40 CI 7A; C999 C088-R C000; C999 C293

\*005\* 017; A999 A566-R

\*006\* 017; D01 D11 D10 D50 D81 D82 D83 D84 F27 F26; R00245 D01 D11 D10  
D50 D82 F27 F26; R00271 D01 D11 D10 D50 D83 F27 F26; D01 D18-R; D01  
CI 7A; D01 F23; D01 D63 F41 G2595-R D11 D10 D50 D86; R01135 D01 D11  
D10 D50 D63 D84 F41; A999 A475; A999 A771

<02>

\*001\* 017; R09390 G0351 G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51 D53  
D58 D63 D87 F41; R00479 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D51  
D53 D58 D63 D85 F41; A999 A782; A999 A566-R; H0022 H0011; H0055  
H0044 H0011; H0066 H0044 H0011; P0088

\*002\* 017; B9999 B5094 B4977 B4740

?t 3/9/1

⑫

**DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 01.10.93.

③⑦ Priorité :

④③ Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 07.04.95 Bulletin 95/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule.*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : *LVMH RECHERCHE Groupement  
d'Intérêt Economique — FR.*

⑦② Inventeur(s) : *Kuentz Annie, Riess Henri-Gérard,  
Meybeck Alain et Tranchant Jean-François.*

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : *Cabinet Beau de Loménie.*

⑤④ Microdispersions stables et microgels à base de polymères acryliques, leur procédé d'obtention et compositions, notamment cosmétiques, les contenant.

⑤⑦ L'invention concerne un procédé de préparation d'une microdispersion stable de particules constituées de polymères acryliques dans un solvant organique utilisé comme milieu réactionnel en présence d'un agent stabilisant constitué d'un copolymère-bloc, caractérisé en ce que ledit polymère acrylique est obtenu par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère acrylique en présence, d'un copolymère-bloc à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de tertibutyle (PAtBu).

Elle concerne également les microdispersions susceptibles d'être obtenues par ce procédé ainsi que les microgels formés à partir de ces micro-dispersions et des compositions, en particulier cosmétiques telles que vernis à ongles.

**FR 2 710 646 - A1**



Microdispersions stables et microgels à base de polymères acryliques, leur procédé d'obtention et compositions, notamment cosmétiques, les contenant.

5 La présente invention concerne de nouvelles microdispersions stables de particules polymériques, les microgels obtenus à partir de ces dispersions ainsi que des compositions renfermant ces microdispersions ou microgels, notamment des compositions cosmétiques. Elle concerne également un procédé pour préparer ces dispersions et microgels.

10 Par microdispersion au sens de l'invention, on entend une dispersion de particules de taille pouvant aller jusqu'à 120 nm et de préférence inférieure à 100 nm. Le polymère constituant ces particules est sous forme précipitée dans le milieu réactionnel, les particules étant stabilisées par un copolymère.

15 En accord avec Antonietti et coll. dans "Makromol. Chem., Makromol. Symp." 30, 81-93 (1989), on définit selon l'invention un microgel comme une microparticule de polymère réticulé, sous forme gonflée, en dispersion dans un solvant organique, dont la taille, gouvernée par le taux de gonflement, est fonction de la densité de réticulation. Le polymère qui le compose, sous la forme non réticulée, est soluble dans ce même solvant, seule la réticulation empêche les particules d'être dissoutes.

20 La différence essentielle entre une microdispersion et un microgel est le fait que le premier se trouve sous forme précipitée dans le milieu réactionnel formé par un solvant ne solubilisant pas le polymère, tandis que le microgel est sous forme gonflée dans des solvants du polymère.

25 A titre d'exemple, une microdispersion de PMMA préparée en milieu réactionnel alcoolique se trouve sous forme précipitée, du fait que l'alcool n'est pas un solvant du PMMA, la stabilisation de la microdispersion sous forme précipitée étant assurée par le copolymère-bloc. Ces mêmes particules étant réticulées, elles permettent d'obtenir des microgels sous forme gonflée lorsqu'on les transfère dans un solvant du PMMA tel que l'acétate de butyle.

30 On a décrit dans un certain nombre de publications des procédés de préparation de microgels acryliques dans des hydrocarbures aliphatiques soit seuls, soit en mélange avec d'autres hydrocarbures ou avec des alcools.

Ainsi, le brevet US 4 558 075 décrit la préparation de microparticules acryliques en présence de copolymères statistiques PGMA-PMMA-PMAA dans

un milieu réactionnel constitué d'heptane et leur application dans le domaine de la peinture automobile avec des paillettes d'aluminium. Les particules polymériques ont des dimensions comprises entre 0,01 et 10  $\mu$ .

- 5 DH EVERETT, JF STAGEMAN (Discus. Faraday Soc. 65, 230, 1978) ont décrit la préparation de dispersions de polystyrène ou de PMMA en présence de copolymères triblocs PDMS-b-PS-b-PDMS en utilisant des alcanes comme milieu réactionnel. Les particules polymériques obtenues selon ce document ont des dimensions de l'ordre de 0,1  $\mu$ .

- 10 JV DAWKINS, SA SHAKIR, TG CROUCHER, Europ. Polym. J. 23, 173-175, 1987 ont décrit la synthèse de dispersions de PMMA dans le cyclohexane en présence de copolymères PS-PMMA comme agents stabilisants.

- 15 Le brevet allemand DE 3 439 128 décrit la préparation de microgels acryliques stabilisés soit par des polyesters soit par des copolymères de type polyacide hydroxystéarique-PMMA-PAA" dans un milieu réactionnel constitué d'eau ou d'hydrocarbures aliphatiques et leurs applications pour préparer des laques métalliques à base de microgels aqueux ou des laques blanches à base d'oxyde de titane dans le cas des microgels dans les hydrocarbures aliphatiques. Les dimensions des particules polymériques décrites dans ce document sont de l'ordre de 0,01 à 10  $\mu$ .

- 20 D'autres publications citent l'utilisation de mélanges d'hydrocarbures et d'alcools comme milieu réactionnel. C'est le cas du brevet européen EP 251 553 dans lequel on prépare des microgels acryliques en présence d'agents stabilisants copolymérisables que l'on copolymérise avec des monomères acryliques pour faire un core-shell. Les dispersions obtenues sont utilisables pour la peinture des métaux.

C'est également le cas de la publication de CH. BAMFORD et al, J. Appl. Polym. Sci., 25, 2559-2566, 1980 qui décrit, elle aussi, des microgels dans un milieu solvant constitué d'un mélange d'alcool et d'hydrocarbure sans toutefois recourir à l'utilisation d'un agent stabilisant tensioactif.

- 30 Ainsi donc, il apparaît que, en ce qui concerne les microgels acryliques, les copolymères stabilisants sont en général des copolymères greffés ou statistiques à base de polyméthacrylate de méthyle. La publication de JV DAWKINS et al, Euro. Polym. J. 23, 173-175, 1987 utilise, quant à elle, des

copolymères-blocs PMMA-b-PS comme agents stabilisants de dispersions de polyméthacrylate de méthyle.

Le brevet anglais GB 941 305 décrit la préparation de polymères acryliques stabilisés par des copolymères-blocs également acryliques et, ce, dans l'alcool éthylique. La partie stabilisatrice du copolymère employé dans ce brevet est composée de polyacide méthacrylique. Les tailles des particules constituant les dispersions décrites dans le brevet GB 941 305 sont de l'ordre de  $0,2\ \mu$  et plus. Par ailleurs les dispersions obtenues en procédant selon l'enseignement de ce brevet ont des extraits secs compris entre 25 et 65 %.

Au cours de ses recherches, la demanderesse a découvert qu'en utilisant comme agent stabilisant un copolymère-bloc à base de polyméthylméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de tertiobutyle (PAtBu), on pouvait préparer en milieu alcoolique des microdispersions de particules de polymères acryliques de dimensions beaucoup plus faibles que celles décrites jusqu'à présent, inférieures à 120 nm et généralement voisines de 80 nm, ce qui présente un grand intérêt pour la stabilité de ladite dispersion.

Ces particules présentent en plus un faible indice de polydispersité en taille, caractérisé par le rapport  $D_w/D_n$ , où  $D_w$  est la taille moyenne en masse et  $D_n$  la taille moyenne en nombre.

Compte tenu de leur faible taille, ces particules ont une surface spécifique importante, ce qui peut être un élément favorable dans des compositions comportant des pigments ou des charges.

Par ailleurs, les microdispersions de l'invention présentent également l'avantage de pouvoir être concentrées, voire même séchées et redispersées dans un solvant, par exemple un alcool tout en conservant les mêmes caractéristiques.

Un autre avantage des microdispersions selon l'invention est qu'elles sont compatibles avec les esters pour former des microgels.

Les avantages et caractéristiques de l'invention apparaissent dans la description qui va suivre.

Selon une de ces caractéristiques essentielles, l'invention concerne un procédé de préparation d'une microdispersion stable de particules constituées de polymères acryliques dans un solvant organique utilisé comme milieu réactionnel en présence d'un agent stabilisant constitué d'un copolymère-bloc, caractérisé en ce que ledit polymère acrylique est obtenu par polymérisation radicalaire d'au

moins un monomère acrylique en présence d'un copolymère-bloc à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de tertiobutyle (PAtBu).

Ainsi le procédé de l'invention consiste à préparer un polymère acrylique par un procédé connu de polymérisation radicalaire dans un solvant et à  
5 réaliser cette polymérisation en présence d'un copolymère-bloc réalisé entre le PMMA et le PAtBu.

Ce copolymère-bloc a avantageusement une masse moléculaire comprise entre 40 000 et 500 000, de préférence entre 40 000 et 200 000.

Il peut s'agir soit d'un copolymère dibloc symboliquement représenté  
10 par PMMA-b-PAtBu, soit d'un copolymère de type tribloc symbolisé par PAtBu-b-PMMA-b-PAtBu.

Dans le cas du dibloc, le pourcentage massique du bloc polyacrylate de tertiobutyle sera compris entre 10 et 90 %, mais de préférence proche de 50 %.

La proportion de copolymère introduite, donnée par rapport à la masse  
15 totale de monomères introduite sera supérieure ou égale à 5 %, mais de préférence de l'ordre de 10 %.

Selon une variante avantageuse du procédé, le monomère acrylique est choisi dans la famille des alkylacrylates et alkylméthacrylates présentant des groupements alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub>, linéaires ou ramifiés, ou leurs mélanges. A titre  
20 d'exemples préférés de monomères acryliques, on citera le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de butyle ou un mélange de ces deux monomères.

Ces monomères acryliques seront avantageusement copolymérisés selon le procédé de l'invention avec un monomère difonctionnel.

A titre d'exemple de monomère difonctionnel, on citera le divinyl-  
25 benzène, les monomères diacryliques ou diméthacryliques, par exemple le diméthacrylate de butanediol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol, le diméthacrylate de diéthylèneglycol, le diméthacrylate de tétraéthylèneglycol.

Un monomère difonctionnel préféré selon l'invention est le diméthacrylate de butanediol (BDMA).

30 La quantité de copolymère-bloc utilisé pour former les microdispersions de la présente invention est avantageusement comprise entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 30 %, par rapport à l'ensemble des monomères mis en oeuvre pour préparer ledit polymère acrylique.



Le milieu réactionnel utilisé est un alcool, en particulier un alcool en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, de préférence l'éthanol ou un mélange d'alcools précédemment définis, par exemple un mélange d'éthanol et d'isopropanol.

5 On peut également utiliser comme milieu réactionnel tout solvant qui solubilise la chaîne PAtBu du copolymère stabilisateur, et qui précipite la chaîne PMMA de ce même copolymère ainsi que le polymère acrylique formé. On peut utiliser en particulier un milieu riche en alcool, par exemple un mélange d'éthanol avec 20 % en volume d'acétate de butyle, ou un mélange d'éthanol avec 20 % en volume d'acétate d'éthyle.

10 La polymérisation radicalaire est réalisée de façon classique en présence d'un amorceur de polymérisation radicalaire constitué par un amorceur organo-soluble choisi de préférence dans la famille des amorceurs azoïques et des peroxydes.

15 A titre d'exemples d'amorceurs préférés on citera l'azobisisobutyronitrile et le peroxyde de benzoyle.

De façon avantageuse, la polymérisation radicalaire est réalisée en plusieurs étapes comprenant la préparation d'une semence suivie d'un ajout progressif du reste des produits.

20 La semence sera de préférence constituée d'environ 20 % du mélange monomères/réticulant, et d'environ 50 % de l'amorceur. Ce mélange sera ajouté à la solution micellaire préformée du copolymère dans l'alcool, à la température de polymérisation, que l'on réalise de préférence à environ 5 à 10°C en dessous du point d'ébullition du solvant constituant le milieu réactionnel, et on laisse se dérouler la polymérisation pendant environ 4 h.

25 A la semence ainsi formée, on ajoutera lentement le reste des constituants, mais de préférence tout l'amorceur restant dissous dans de l'alcool, et les monomères pendant une durée comprise avantageusement entre 2 et 4 h.

La synthèse sera arrêtée après une période de polymérisation supplémentaire de l'ordre de 16 h.

30 Les microdispersions de polymères acryliques décrites précédemment présentent des dimensions de particules et une monodispersité jamais atteintes jusqu'à présent pour des dispersions en milieu alcoolique. Elles constituent des produits industriels nouveaux en soi.

Ainsi selon un autre de ses aspects l'invention concerne les dispersions de polymères acryliques susceptibles d'être obtenues par le procédé décrit précédemment.

Les dispersions sont composées de particules de dimensions inférieures  
5 à 120 nm, généralement voisines de 80 nm, et d'un faible indice de polydispersité (entre 1,1 et 1,2)

Par ailleurs, ces microdispersions présentent les avantages suivants :

- les microdispersions sont compatibles avec les esters, tels que l'acétate de butyle, en formant des microgels ;
- 10 - les produits obtenus sont compatibles avec la nitrocellulose dissoute dans de l'acétate de butyle en donnant un film transparent et brillant ;
- le polymère obtenu ne comporte pas de fonctions acides, celles-ci étant en général préjudiciables pour les formulations à base de nitrocellulose ;
- la réticulation des particules permet un ajustement des caractéris-  
15 tiques rhéologiques ;
- les microdispersions ainsi préparées permettent d'obtenir des vernis à ongles en milieu alcool.

Ainsi, selon un autre de ses aspects, l'invention concerne les microgels obtenus à partir des microdispersions de l'invention. Ces microgels sont obtenus  
20 plus précisément en transférant les particules dans un solvant du PMMA soit après séchage préalable des microdispersions, soit par ajout de ce même solvant à la microdispersion préalablement concentrée.

A titre de solvant, on citera les solvants aromatiques, les solvants chlorés tels que le chloroforme ou le chlorure de méthylène, des cétones et des  
25 esters tels que les acétates d'alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>, plus particulièrement l'acétate de butyle et l'acétate d'éthyle.

Principalement, pour éviter d'obtenir des microgels de trop forte viscosité, et donc pour faciliter leur utilisation, la concentration pondérale de polymères dans les microgels, en particulier lorsque ceux-ci sont destinés à la formulation de  
30 vernis, tels que les vernis à ongles, ne dépasse pas en général 30 % environ. De préférence, cette proportion est comprise entre 10 % et 20 % environ.

Les dispersions et microgels de l'invention s'avèrent particulièrement utiles dans les domaines de la peinture et de la cosmétique, où ils permettent d'ajuster les caractéristiques rhéologiques. Il est en effet possible de mélanger la

microdispersion à des formulations à base de nitrocellulose à extrait sec élevé, sans augmenter notablement la viscosité du système qui en résulte.

Le fait que les produits soient compatibles avec la nitrocellulose dissoute dans l'acétate de butyle en donnant un film transparent et brillant permet  
5 d'envisager leur utilisation pour faire des vernis, particulièrement des vernis à ongles.

Plus précisément, l'utilisation des microgels de l'invention dans des formulations de vernis et en particulier de vernis à ongles présente en particulier les avantages suivants :

10 - elle permet une amélioration des propriétés rhéologiques permettant, en particulier, d'éviter la précipitation des pigments, et une amélioration de la reproductibilité de ces propriétés. Ceci permet, en particulier, de diminuer sensiblement, voire même de supprimer, la quantité de bentone généralement utilisée à cet effet mais dont les inconvénients sont bien connus,

15 - elle permet d'augmenter l'extrait sec du film constitué par le vernis, sans pour autant augmenter sensiblement la viscosité du vernis,

- elle confère plus de brillant au film,

- elle renforce l'effet thixotropique apporté par la bentone en milieu acétate.

20 La proportion pondérale de microgel selon l'invention, dans la composition finale du vernis, peut s'élever jusqu'à 30 % environ, par exemple dans le cas où on chercherait à diminuer, voire supprimer la quantité de nitrocellulose. Mais, en général, on préfère utiliser des proportions comprises entre 5 et 20 % en poids environ.

25 Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratif de l'invention.

### Exemples

#### 30 Exemple 1 : préparation d'une microdispersion selon l'invention

Le copolymère dibloc utilisé dans cet exemple (copolymère I) a une masse molaire moyenne en nombre de 90 000 et comprend 50 % en poids de PAtBu, les blocs PAtBu et PMMA ont des Mn de 45 000 chacun.

On porte 150 g d'éthanol et 0,76 g de copolymère à 65°C, sous agitation, dans un réacteur à double enveloppe équipé d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote pendant 30 minutes.

5 On ajoute ensuite 0,2 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN), 1,5 g de méthacrylate de méthyle (MAM) et 0,075 g de butanediol diméthacrylate (BDMA), que l'on laisse polymériser pendant 4 h.

10 On introduit 0,2 g d'AIBN dissous dans 20 ml d'éthanol, suivi d'un ajout de 5,70 g de MAM et 0,29 g de BDMA à une vitesse de 2,5 ml/h. A la fin de l'ajout, la polymérisation est poursuivie pendant environ 16 h. La microdispersion obtenue présente un extrait sec de 4,1 %, les particules ont une taille de 98 nm, et la valeur de  $D_w/D_n$  est de 1,12.

Exemple 2 : démontrant la possibilité d'utiliser un mélange de mono-  
mères

15 Le procédé de synthèse est le même que celui donné pour l'exemple 1, seules les proportions des divers constituants changent.

– préparation de la semence :

150 g	EtOH
1,87 g	copolymère I

0,2 g	AIBN
0,53 g	ABu
0,97 g	MAM
0,075 g	BDMA

20 puis ajout de 0,2 g AIBN dans 20 ml EtOH, suivi d'un ajout à 2,5 ml/h de :

2,0 g	ABu
3,7 g	MAM
0,29 g	BDMA

La dispersion obtenue a un extrait sec de 4,7 %, les tailles des particules obtenues sont de 86,5 nm, et la valeur de  $D_w/D_n$  est de 1,14.

**Exemple 3 : démontrant la possibilité d'utiliser un copolymère de masse moléculaire plus élevée**

Le copolymère dibloc employé dans cet exemple (copolymère II) a une masse molaire moyenne en nombre de 150 000, comprend 75 % en poids de PAtBu, les blocs PAtBu et PMMA ont des  $M_n$  de 112 500 et 37 500 respectivement.

Le mode opératoire n'est pas modifié, les proportions des divers constituants sont les suivantes :

– préparation de la semence :

150 g	EtOH
1,87 g	copolymère II
0,2 g	AIBN
0,75 g	MAM
0,75 g	ABu
0,075 g	BDMA

10

puis ajout de 0,2 g AIBN dans 20 ml EtOH, suivi d'un ajout à 2,5 ml/h de :

2,85 g	MAM
2,85 g	ABu
0,29 g	BDMA

La dispersion obtenue présente un extrait sec final de 4,7 %, des tailles de particules de 94,3 nm et une valeur de  $D_w/D_n$  de 1,15.

15

**Exemple 4 : démontrant la possibilité d'utiliser un copolymère riche en PMMA**

Le copolymère dibloc utilisé ici (copolymère III) a une masse molaire moyenne en nombre de 80 000, et comprend 35,4 % en poids de PAtBu, les blocs PAtBu et PMMA ont des  $M_n$  de 28 300 et 51 700 respectivement.

20

Le déroulement de la synthèse reste inchangé, les ingrédients introduits sont les suivants :

– préparation de la semence :

150 g	EtOH
0,76 g	copolymère III

0,2 g     AIBN  
0,75 g    ABu  
0,75 g    MAM  
0,075 g   BDMA

puis ajout de 0,2 g AIBN dans 20 ml EtOH, suivi d'un ajout à 2,5 ml/h de :

2,85 g    MAM  
2,85 g    ABu  
0,29 g    BDMA

La dispersion obtenue présente un taux de solide de 4,3 %, des tailles de particules de 81,3 nm, et un  $D_w/D_n$  de 1,14.

5                    Exemple 5 : démontrant l'influence de la masse molaire moyenne du copolymère-bloc

Le copolymère dibloc IV, utilisé pour cet exemple a un  $M_n$  total de 26 000, le pourcentage en masse du bloc PAtBu représentant 85 %.

10                   Le procédé de synthèse est le même, les proportions engagées sont les suivantes :

– préparation de la semence :

250 g     EtOH  
3 g        copolymère IV  
1,40 g    MAM  
0,07 g    BDMA  
0,1 g     AIBN

puis ajout de 0,4 g AIBN dans 20 ml EtOH, suivi d'un ajout à 2,5 ml/h de :

13,34 g   MAM  
0,29 g    BDMA

15                   La dispersion présente toutefois une stabilité sensiblement inférieure à celle des dispersions obtenues à l'aide des copolymères de  $M_n \geq 40\ 000$ .

**Exemple 6 : démontrant la possibilité d'utiliser un copolymère tribloc du type PAtBu-b-PMMA-b-PAtBu**

Le copolymère tribloc, copolymère V, a une masse molaire moyenne en nombre de 30 000, un pourcentage en PAtBu de 54 %, un Mn en PMMA de 14 000.

Le déroulement de la synthèse est le même que précédemment, les quantités introduites sont :

- préparation de la semence :

150 g	EtOH
1,86 g	copolymère V
0,75 g	MAM
0,75 g	ABu
0,075 g	BDMA

10 puis ajout de 0,2 g AIBN dans 20 ml EtOH, suivi d'un ajout à 2,5 ml/h de :

2,85 g	MAM
2,85 g	ABu
0,29 g	BDMA

La dispersion obtenue présente un extrait sec de 4 %, des tailles de particules de 101 nm, et un Dw/Dn de 1,13.

15 **Exemple 7 : préparation des microgels et compatibilité avec la nitro-cellulose**

Plusieurs modes de préparation de microgels sont possibles. Le plus simple consiste à sécher complètement à l'évaporateur rotatif la microdispersion et à redisperser le polymère dans une quantité adéquate de solvant du PMMA, par exemple d'acétate de butyle pour obtenir le microgel à concentration voulue.

20 Un autre procédé d'obtention des microgels consiste à concentrer la microdispersion à l'évaporateur rotatif, et à rajouter directement une quantité de solvant du PMMA, par exemple d'acétate de butyle, nécessaire pour solubiliser le PMMA. On considère généralement que la quantité de solvant du PMMA doit représenter un volume de plus de 20 % du volume total de solvant.

Selon cette même méthode, on peut également ajouter directement à la microdispersion concentrée une solution de nitrocellulose dissoute dans de l'acétate de butyle.

A titre d'exemple, ce dernier procédé peut être illustré comme suit :

- 5 La microdispersion obtenue dans l'exemple 3 est concentrée à l'évaporateur rotatif à 40°C jusqu'à l'obtention d'une microdispersion de concentration de 20 % dans l'éthanol. Celle-ci présente une viscosité à 20°C de  $7,0 \cdot 10^{-3}$  Pa.s (7 cP) comparé à  $1,2 \cdot 10^{-3}$  Pa.s (1,2 cP) pour l'éthanol seul à la même température.

- 10 Le mélange en proportions égales de la même microdispersion à 20 % dans l'éthanol, avec une solution de nitrocellulose du type CA4 A20 à 20 % dans l'acétate de butyle de viscosité  $17,9 \cdot 10^{-3}$  Pa.s (17,9 cP), présente une viscosité de  $31,6 \cdot 10^{-3}$  Pa.s (31,6 cP).

- 15 Les solutions obtenues sont limpides et ne présentant pas de séparation de phase, même au stockage, ce qui démontre la compatibilité entre les microgels et la nitrocellulose.

#### Exemple 8 : préparation de vernis à ongles

- 20 On prépare différents vernis à ongles par introduction dans une base nitrocellulosique d'un microgel selon l'invention obtenu à partir de la microdispersion de l'exemple 1 par dispersion du polymère dans l'acétate de butyle à l'aide d'un agitateur de type défloculeuse. Par rapport au poids total du vernis ainsi préparé, la proportion de microgel représente de 5 à 20 % environ.

Les bases nitrocellulosiques utilisées pour la préparation des vernis à ongles ont, par exemple, les compositions suivantes en pourcentages en poids :

- |    |                                                                                                                 |         |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| 25 | - nitrocellulose                                                                                                | 10 à 20 |
|    | - résine arylsulfonamide (Santolite® ou Lustralite®)                                                            | 10 à 15 |
|    | - résine polyester                                                                                              | 2 à 5   |
|    | - solvants (mélange d'acétate de butyle, d'acétate d'éthyle et de toluène, comprenant moins de 40 % de toluène) | 60 à 80 |
| 30 | - plastifiant :                                                                                                 | 0,5 à 8 |
|    | . dibutylphtalate                                                                                               |         |
|    | . Citroflex-A2®                                                                                                 |         |
|    | . camphre                                                                                                       |         |
|    | - agent antisédimentant, par exemple bentone,                                                                   | 0 à 1,5 |



- pigments

0 à 2

**Exemple 9 : vernis à ongles**

5 On prépare une formule de vernis à ongles selon l'exemple 8 comprenant les proportions suivantes en pourcentages en poids :

- nitrocellulose	15
- microgel selon l'invention	15
- dibutylphtalate	1
- solvant (composé de 55 % d'acétate d'éthyle,	68
10 15 % d'acétate de butyle,	
30 % de toluène)	
- pigments	1

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une microdispersion stable de particules constituées de polymères acryliques dans un solvant organique utilisé comme milieu réactionnel en présence d'un agent stabilisant constitué d'un copolymère-bloc, caractérisé en ce que ledit polymère acrylique est obtenu par polymérisation radicalaire d'au moins un monomère acrylique en présence d'un copolymère-bloc à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polyacrylate de tertiobutyle (PAtBu).
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la masse moléculaire dudit copolymère-bloc est comprise entre 40000 et 500000, de préférence entre 40000 et 200000.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le copolymère-bloc est un copolymère dibloc et en ce que le bloc PAtBu représente 10 à 90 % en poids, de préférence de l'ordre de 50 % dudit copolymère.
4. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit copolymère-bloc est un copolymère de type tri-bloc PAtBu-b, PMMA-b-PAtBu.
5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que ledit monomère acrylique est un alkylacrylate ou un alkylméthacrylate, lesdits alkyles étant des alkyles en C<sub>1</sub> à C<sub>6</sub> linéaires ou ramifiés, ou un mélange desdits monomères.
6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polymère acrylique est un copolymère d'au moins un monomère acrylique et d'un monomère di-fonctionnel.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le monomère di-fonctionnel est le diméthacrylate de butanediol (BDMA).
8. Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité de copolymère-bloc est comprise entre 1 et 50 % en poids, de préférence entre 5 et 30 %, par rapport à l'ensemble des monomères mis en oeuvre pour préparer ledit polymère acrylique.
9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que le solvant est un alcool, en particulier en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, un mélange d'alcools, en particulier un mélange d'éthanol et d'isopropanol, ou un milieu riche en alcool, par

exemple un mélange d'éthanol et d'acétate de butyle ou tout solvant qui solubilise la chaîne PAtBu du copolymère stabilisateur et précipite la chaîne PMMA de ce même copolymère ainsi que le polymère acrylique.

- 5 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ledit solvant est de l'éthanol.
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ladite polymérisation radicalaire est réalisée en présence d'un amorceur appartenant à la famille des azoïques et des peroxydes.
- 10 12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit amorceur est l'azobisisobutyronitrile ou le peroxyde de benzoyle.
13. Procédé selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que ladite polymérisation est réalisée en plusieurs étapes comprenant la préparation d'une semence suivie d'un ajout progressif du reste des produits.
- 15 14. Microdispersions de particules acryliques susceptibles d'être obtenues par le procédé selon l'une des revendications 1 à 13.
15. Utilisation des microdispersions obtenues ou susceptibles d'être obtenues selon le procédé de l'une des revendications 1 à 13, pour préparer des microgels.
- 20 16. Microgels, caractérisés en ce qu'ils sont obtenus à partir des microdispersions selon la revendication 14 par transfert des particules constituant lesdites microdispersions dans un solvant du PMMA, soit après séchage préalable desdites microdispersions, soit par ajout de ce même solvant à ladite microdispersion préalablement concentrée.
- 25 17. Microgels selon la revendication 16, caractérisés en ce que ledit solvant du PMMA est choisi dans le groupe des solvants aromatiques, des solvants chlorés tels que le chloroforme ou le chlorure de méthylène, des cétones et des esters, tels que acétate d'alkyle en C<sub>2</sub> à C<sub>4</sub>.
18. Microgels selon l'une des revendications 16 ou 17, caractérisés en ce que ledit solvant du PMMA est l'acétate de butyle ou l'acétate d'éthyle.
- 30 19. Microgels selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisés en ce que la concentration pondérale en polymère dans le solvant de PMMA est inférieure à 30 %, de préférence comprise entre 10 et 20 %.
20. Compositions cosmétiques, notamment vernis à ongles, caractérisées en ce qu'elles contiennent des microdispersions obtenues ou susceptibles d'être obtenues

selon le procédé de l'une des revendications 1 à 13 ou des microgels selon l'une des revendications 16 à 19.

21. Composition selon la revendication 20, caractérisée en ce qu'elle contient moins de 30 % en poids, de préférence de 5 à 20 % en poids de microgel.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE  
établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 491474  
FR 9311705

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,A	EUROPEAN POLYMER JOURNAL vol. 23, no. 2, 1987, OXFORD pages 173 - 175 J.V.DAWKINS 'NON-AQUEOUS POLY(METHYL METHACRYLATE DISPERSIONS: RADICAL DISPERSION POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF THE DIBLOCK COPOLYMER POLY(STYRENE-B-METHYL METHACRYLATE)' -----	
A	DE-B-12 01 064 (ROHM & HAAS CO.) -----	
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.9)
		C08F
Date d'achèvement de la recherche		Rechercheur
2 Juin 1994		Cauwenberg, C
<p><b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b></p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- A : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1500 (12.82) (P.O.C.U.)